

?s pn=(jp 57167397 or jp 82167397) or an=82jp-167397

1 PN=JP 57167397

0 PN=JP 82167397

0 AN=82JP-167397

S4

1 PN=(JP 57167397 OR JP 82167397) OR AN=82JP-167397

?t 4/7

4/7/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003538199

WPI Acc No: 82-86191E/198241

Hydraulic or metal-working fluid and concentrate - contg. polyether thickener acting synergistically with other active components

Patent Assignee: BASF WYANDOTTE CORP (BADI)

Inventor: COMPTON J W; DAVIS P; MAXWELL J F; NASSRY A; PANEK E J

Number of Countries: 014 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
EP 61823	A	19821006	EP 82300360	A	19820125		198241 B
JP 57167397	A	19821015					198247
BR 8200371	A	19821123					198301
DK 8200306	A	19830117					198309
EP 61823	B	19850605					198523
DE 3263961	G	19850711					198529

Priority Applications (No Type Date): US 81249858 A 19810401

Cited Patents: US 3829506; US 4151099

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
EP 61823	A	E	28			

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB LI LU NL SE

EP 61823 B E

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Abstract (Basic): EP 61823 A

A hydraulic or metal working fluid concentrate, for imparting properties such as extreme pressure resistance and corrosion inhibition to water, comprises (a) a water-soluble poly-oxyethylated aliphatic ester, (I), (b) a sulphurised molybdenum or antimony cpd. (II), (c) a phosphate ester salt (III), (d) a modified polyether polyol thickener (IV) and optionally (e) a corrosion inhibitor and a metal deactivator. A fluid formed by diluting the concentrate is also claimed. (I) is an ester of an ethoxylated mono- or polyhydric 8-36C alcohol and ethoxylated 8-36C aliphatic acid contg. 5-20 moles ethylene oxide per mole of acid, and is produced by polyoxyethylating the acid and/or alcohol and then esterifying.

(II) is of formula (where M is Mo or Sb, and R is alkyl, aryl and/or alkylaryl having 3-20C atoms in the alkyl go.). (III) is formula RO-(EO)n-P(O)(OX)2 or RO-(EO)n-(OX)P(O)-(EO)n-OR (where EO is ethylene oxide; R is alkyl or alkylaryl with 6-30C atoms in the alkyl gp.; X is alkali(ne earth) metal, ammonium or amine residue; n is 1-50).

(IV) is of mol. wt. 1000-75,000 and is prepd. by reacting ethylene oxide and opt. a 3 or 4 C alkylene oxide with a cpd. contg. at least two active H atoms and an alpha-olefin oxide or a glycidyl ether, wherein the oxide or ether has a chain length of 12-18 aliphatic C atoms and is present in an amt. of 1-20 wt.% based on the total wt. of (VI).

The hydraulic or metalworking lubricant fluids formed by diluting the concentrate with tap water have suitable properties for applications requiring hydraulic pressures of 200-2000 lb/sq.in., e.g. suitable lubricity, viscosity and corrosion protection. It is found that cpd. (IV) acts synergistically with the other active ingredients to give unexpectedly high viscosity.

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57-167397

⑫ Int. Cl.
C 10 M 3/04

識別記号

庁内整理番号
7144-4H

⑬ 公開 昭和57年(1982)10月15日
発明の数 15
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑭ 相乗的に濃化した水性作動液体

⑮ 特 願 昭57-9925

⑯ 出 願 昭57(1982)1月25日

優先権主張 ⑰ 1981年4月1日 ⑱ 米国(US)
⑲ 249858

⑳ 発 明 者 アサダラハ・ナースリイ
アメリカ合衆国ミシガン州リバ
ービュー・パークリッジ・ドラ
イブ17891

㉑ 発 明 者 ジェロルド・エフ・マックスウ
エル
アメリカ合衆国ミシガン州ウツ
ドヘイブン・ヘリテイヅ・ド

ライプ24025

㉒ 発 明 者 ジョン・ダブリュ・コブトン
アメリカ合衆国ミシガン州バー
ナード・タイラー22164

㉓ 発 明 者 エドワード・ジェイ・バネク
アメリカ合衆国ミシガン州ヒル
クレスト・トレントン4975

㉔ 出 願 人 ビーエイエスエフ・ワイアンド
ット・コーポレイション
アメリカ合衆国ミシガン州ワイ
アンドット・ビドル・アベニュー
-1609

㉕ 代 理 人 弁理士 河野昭

最終頁に続く

明細書の序言(内容に変更なし)
明 細 書

1. 発明の名称

相乗的に濃化した水性作動液体

2. 特許請求の範囲

(i) 下記成分 A ～ E により実質的に構成される
ことを特徴とする水に極端な圧力に対する耐
抗及び腐蝕防止性のような特性を付与するこ
とのできる作動液体又は金属加工液、液体潤滑物、

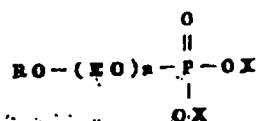
A. エトキシシラン化脂肪族一価及び多価アルコ
ール及びエトキシシラン化脂肪族限のエステル
よりなる水溶性ポリオキシエチル化脂肪族
エステルであつて、該酸が約 5 ～ 約 20 モ
ルのエチレンオキシドを限のモル当り添加
され、該アルコール及び酸が 8 ～ 20 の炭
素鎖長を有し、該エステルが先ず少なくと
も一種の該酸又はアルコールをポリオキシ
エチル化し、次いでそのエステル反応生成
物を得ることによつて製造されるエステル、

B. 下記一般式で表わされる酸化金属化合物

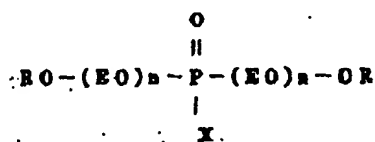


(式中 M はモリブデン又はアンチモン、R
はアルキル、アリール、アルキルアリール
基及びそれらの混合物であり、アルキル基
の炭素数は 3 ～ 20 であり、該水溶性エス
テル対該酸化金属化合物の比は、該金属化
合物のイオン重量に基づいて 5 : 1 ～ 2 :
1 である、

C. 下記一般式よりなる化合物から選ばれた
リン酸エステル塩



及び



(式中、EOはエチレンオキシドであり、
Rは炭素数6～30の飽和又は分岐アルキル基、及びアリール又は炭素数約6～約30のアルキルアリール基よりなる群から選ばれる基であり、Xは水素、アンモニウム、アミン、アルカリ又はアルカリ土類金属及びそれらの金属よりなる群から選ばれる残基であり、nは1～50の数である。該リン酸エステルの該有機金属化合物に対する割合は該金属化合物中のイオウ重量に基づいて約0.1:1～約2:1である)。

D. エチレンオキシド又はエチレンと少なくとも一種の炭素数3～4の低級アルキレンオキシドとを少なくとも2個の活性水素を含有する活性水素含有化合物及び少なくとも一種の炭素鎖長が約12～約18の炭素

実質的に構成される作動液体又は金属加工組成物において該炭素鎖長が約56多～約80多の炭素鎖長より構成されることを特徴とする液体。

- (6) 該腐蝕防止剤がアルカリ金属の安息香酸塩、硝酸塩、アミン及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる特許請求の範囲第3項記載の作動液体。
- (6) 該アミン腐蝕防止剤がモルホリンである特許請求の範囲第3項記載の作動液体。
- (7) 該金属不活性化剤が2-メルカプトベンゾチアゾールのトリエタノールアミン塩である特許請求の範囲第5項記載の組成物。
- (8) 該ポリエーテルポリオールが該反応物の混合物を共重合させて不均質共重合体を製造することによつて得られる特許請求の範囲第2項記載の炭化剤。
- (9) 該ポリエーテルポリオールがエチレンオキシド及び少なくとも一種の低級アルキレンオキシドの混合物をアルカンモノアルコール類、

数のアルファア-オレフィンオキシド又は少なくとも一種のグリシジルエーテルと反応させて得られる分子量が約1000～約4000のポリエーテルポリオール炭化剤であつて、該アルファア-オレフィンオキシド又はグリシジルエーテルの存在量が該炭化剤の全重量の1～約20重量%であり、更に任意成分として、

E. 腐蝕防止剤及び金属不活性化剤。

2. 該リン酸エステルが4モルのエチレンオキシドと1モルのオレイルアルコールとの反応生成物を3モルの五酸化リンでエステル化して得られたエステルである特許請求の範囲第1項記載の炭化物。
3. 水及び特許請求の範囲第2項の炭化物より実質的に構成される作動液体又は金属加工潤滑液体において、該液体が約60多～約88多の水及び約40多～約18多の炭化物よりなることを特徴とする液体。
4. 水及び特許請求の範囲第2項の炭化物より

アルカンモノアルコール類、アルカンモノアルコール類よりなる群から選ばれた炭化剤の存在下に共重合させることにより不均質共重合体中間体を製造し、次いで該中間体を少なくとも一種の該アルファア-オレフィンオキシドと反応させることによつて調製される特許請求の範囲第2項記載の炭化剤。

- (10) 該ポリエーテルポリオールがエチレンオキシドを逐次少なくとも一種低級アルキレンオキシドと反応させてブロッグ共重合体中間体を製造し、次いで該中間体を少なくとも一種の該アルファア-オレフィンオキシドと反応させて調整される特許請求の範囲第2項記載の炭化剤。
- (11) 該低級アルキレンオキシドがプロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ブチレンオキシド、1,4-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド及びテトラヒドロフランよりなる群から選ばれた炭化剤中のエチレンオキシドの割合が該炭化剤の全重量の少

なくとも10重量%の特許請求の範囲第3項記載の酸化剤。

12. エチレンオキシド残基の該低級アルキレンオキシド残基に対する割合がエチレンオキシド残基約70〜約90重量%に対し、該低級アルキレンオキシド残基約30〜約10重量%であり、該活性水素含有化合物が2〜10の炭素数の及び2〜6の水酸基を有する多価アルコールである特許請求の範囲第11項記載の酸化剤。

13. 該開始剤がトリメチロールプロパン、グリセロール、2,3,5-トリヘキサントール、ソルビトール、及びペンタエリスリトールよりなる群から選ばれた少なくとも一種のアルコールであり、該開始剤の該エチレンオキシド、該低級アルキレンオキシド及び該アルファ-オレフィンオキシドの総量に対するモル比が約1:5〜約1:15である特許請求の範囲第12項記載の酸化剤。

14. 特許請求の範囲の金属加工組成物の存在下、

に金属を加工することを特徴とする金属加工方法。

15. 特許請求の範囲第3項の作動流体を利用して動力を液圧的に伝達する方法。

2. 発明の詳細な説明

本発明は水性作動流体および金属工作用組成物に関する。

流体伝達機では、液圧ポンプによつて圧力をかけた「作動流体」と呼ぶ流体に機械力を与える。望むままに動力を利用するには、前記作動流体の原をマフビングし、この動力を液圧モータと呼ばれる機構によつて機械的な動きにもどす圧力に変換する。この作動流体は圧力伝達流体として利用されるわけである。非圧縮性流体であればいずれもこの機能を果たすことができる。この目的に最も古くから用いられている流体は水であり、今でも時々水だけを用いて目的で用いることがある。従来、作動流体として石油系オイルの開発がさかんに行なわれており、作動流体を利用する装置のかなりのものが特

石油系オイルを用いるように設計、製作されている。石油系オイルは、作動流体として水と比較して場合、装置の鉄鋼構成部分(すなわち、液圧ポンプ、モータ等)のさびの発生を防ぎ、また作動流体が装置を潤滑せざるをえないので摩擦物の摩耗も防ぐという利点を持つ。もう一つの利点は、石油系オイルが、普通、水よりかなり高い粘度を持つており、機械装置からの流体の漏れが少ないということである。さらに、石油系オイルに加入する添加剤に関する技術も開発されており、石油系オイルをベースとする作動流体の粘度、熱安定性、摩耗防止性および腐蝕防止性をさらに高めようになつた。

過去25年程にわたつて、石油系オイルの大きな欠陥の一つ、すなわち、可燃性を克服するために種々の、石油系オイルをベースとする作動流体に代るものが開発されてきた。最近になつて、石油系オイルの価格が高騰し、また、汚染した、すなわち、使用済の石油系オイルベースの作動流体を生産学的にうまく処分することが

むずかしいということから、99パーセント以上の水を有する作動流体を使用することに決心が高まつてきた。

いわゆる「可溶性オイル」式の金属工作用流体を作動流体として用いることが考えられている。この流体は、耐腐蝕性を高め、耐摩耗性、脱泡性を改善するために、該油や乳化剤、種々の添加剤を含有している。このような流体は、特に石油系オイルベースの作動流体を用いるように設計された普通の産業装置で用いるには適していない。ポンプや弁の摩耗を防ぐに適していないからである。しかしながら、特別設計の高価で大規模の装置(大きくて融通性がないために、たいいていの産業プラントに適さない)にこのような流体の活用が見出されている。可溶性オイルを作動流体として用いることは非常に限られており、鋼圧延機などの、融通性と寸法が重要でない大規模設備に限られる。

実質的に二酸化モリブデン、水性性粘着剤(たとえば、ポリビニルアルコール)および

乳化性鉱油から成る水性潤滑剤濃厚潤滑組成物を製造することは米国特許第2,242,535号から公知である。また、ポリオキシエチレングリコールとトリグリセライドのエステル交換によつて得た水溶性混合エステルを含有する水性潤滑組成物を製造することも米国特許第2,970,569号で公知である。

ホスフエートエステルと硫黄化合物の混合物を水をベースとした金属工作用組成物で用いて耐圧力性、耐摩耗性、腐蝕防止性を向上させることができることも米国特許第2,982,655号で公知である。このように添加剤は、鉱油、植物油、脂肪酸エステル等の通常のビヒクルと共に用いる。ここで言う硫黄化合物は硫化モリブデン化合物ではなくて、ニーマルカプトベンゾチアゾールの誘導体である。しかしながら、本発明のホスフエートエステルはこの米国特許に開示されているものと同じである。これらはアルキル、アリルまたはアリルアルキルのホスフエートの酸化アルキレン誘導体であり、遊離

酸の形あるいはホスフエートエステルを金属水銀化物または炭酸塩、アンモニアもしくはアミンで中和する中和形態で有効である。これらのホスフエートエステルを水性金属工作用流体で用いることはA.S.I.会報7号、第398-405頁の特に405頁に示唆されている。

水性作動流体および金属工作用潤滑剤を製造することも米国特許第4,181,088号、同第4,184,346号で公知である。ホスフエートエステルと硫黄化合物、もしくはホスフエートエステル、硫黄化合物および水溶性ポリオキシエチル化脂肪酸エステルを含有するこれらの作動流体はポリグリコール系酸化剤で随意に酸化するのであるが、作動流体の成る成分、特にホスフエートエステルあるいはホスフエートエステルとアミンの成分と相乗的に反応して粘度をかなり高めるアルファオレフィンエポキシド変性ポリエーテルポリオール酸化剤を利用して作動流体を作ることができるということについては、上記の米国特許、刊行物のいずれにも示唆がな

い。

本発明は酸化した高粘度の水性作動流体および金属工作用流体に関するものである。この流体は、水溶性ポリオキシエチル化脂肪酸エステル、硫化金属化合物、ホスフエートエステル塩、およびポリエーテルポリオール(ポリエーテル)酸化剤を含有する。任意要件として、本発明の流体は気相あるいは液相の腐蝕防止剤や金属腐蝕剤を含んでいてもよい。エチレンオキシドあるいはエチレンオキシドおよび3ないし4の炭素原子を有する少なくとも1種の低級アルキレンオキシドと、少なくとも2種の活性水素を含み、約1,000ないし約75,000、好ましくは、約1,000ないし約40,000の分子量を有し、さらに12ないし18の炭素原子を有するアルファオレフィンエポキシド(オキシド)との反応によつて変性させた活性水素含有抑制剤との反応から誘導した高分子量ポリエーテルポリオールであるポリエーテルポリオール酸化剤と前記流体との組合わせにより、予断に及し

て、粘度を驚異的に高めることができる。この粘度上昇は単に相加的なものではない。

本発明の酸化物は、優れた潤滑性、耐摩耗性を有する難燃性作動流体として、あるいは、金属等を旋削、切断、ピーリング加工、研削しているときに摩擦接触する表面を冷却、潤滑するのに用いる金属工作用組成物としてかなりの量の水と混合して用いることができる。本発明の作動流体および金属工作用組成物は従来の鉱油またはグリコール・水混合物を含有する作動流体や金属工作用潤滑液よりも生化学的に優れている。

本発明によれば、作動流体や金属工作用流体ならびにベースとしての水で精製して作動流体あるいは金属工作用組成物を作ることができる潤滑用酸化物が開示される。ここに開示した組成物は作動流体あるいは金属工作用組成物に必要な潤滑性および摩耗防止性を有する。本発明の酸化作動流体および金属工作用流体は、ポンピング中に被圧系の機械部品での漏洩をかなり

防止する粘度で作ることができ、この媒体を金属工作用流体として利用し、高速加工作業で生じる流体のスプラッタリングを減ずることのできる粘度で作ることができる。この分野で周知のように、本発明組成物の一部として、腐蝕抑制剤、乳化剤、金属富活剤（キレート剤）を用いることができる。

エトキシ化脂防蝕またはアルコールのエステル

本発明の潤滑剤成分や本発明の作動流体、金属工作用添加剤の摩耗防止潤滑剤成分として、好ましくは、脂防蝕や脂防ダイマー酸を持つエトキシ化C₁-C₂₂脂防一価または多価アルコールの水溶性エステルを用いる。このようなエトキシ化エステルは10ないし20の親水性親油性バランス（HLB）を有する。最も望ましい付加物は13ないし18の範囲にある。

有用なエトキシ化脂防蝕は概1モルあたり約5ないし約20モルのエチレンオキシドを加えたものである。その例として、エトキシ化

成で用いる好ましいダイマー酸は、36の炭素原子を持つものであり、たとえば、リノール酸とエリオステアリン酸のダイマーがある。32ないし34の炭素原子を持つ他のダイマーも同様に用いることができる。これらのダイマー酸は純粋な形で用いる必要はなく、ダイマー酸が大部分の成分、すなわち50パーセントより大きい成分で、残部が非重合酸あるいはもつと高度に重合させた酸、たとえば、トライマー酸やテトラマー酸である混合物として用いてもよい。

本発明の作動流体および金属工作用潤滑組成物で用いるエトキシ化脂防蝕、ダイマー酸のエステルはエトキシ化一価あるいは多価のアルコールとの反応生成物である。

有用な一価アルコールの代表的なものとしては、ユーオクタール、ユーデシル、ユードデシル（ラウシル）、ユーナトラデシル（ミリスナル）、ユーヘキサデシル（ステアル）、ユーオクタデシルのアルコールがある。有用な多価アルコール

オレイン酸、エトキシ化ステアリン酸、エトキシ化パルミチン酸がある。有用なエトキシ化ダイマー酸としては、オレインダイマー酸、ステアリンダイマー酸がある。脂防蝕は数分れ鎖または直鎖のいずれかでよく、約5ないし約36の炭素原子を持つていてもよい。有効な脂防蝕としては、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸などがある。本発明の水溶性エステルを得るのに特に有効なものは脂防族であり、好ましくは、約5ないし18の炭素原子を含む飽和直鎖モノ一、ジカルボキシル酸である。

本発明の水溶性潤滑剤で用いる水溶性エステルの生成に用いるダイマー酸を得るには、36ないし38の炭素原子を有する不飽和脂防蝕あるいはそのエステル潤滑体系を重合させる。脂防蝕を重合してダイマー脂防蝕を生成することは広く文献で説明されており、ここではこれ以上説明する必要はないと考える。ポリエステル

の代表的なものとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、スタロース、ブタンジオール、ブタンジオール、ブタンジオール、ヘキサングリコール、ポリビニルアルコールがある。エトキシ化してからエステル化して本発明の作動流体、金属工作用組成物の必須要素として有効なエトキシ化脂防蝕アルコールのエステルを作ることのできる特に有効な脂防族アルコールとしては、グリセロール、ソルビトール、ペンタエリトリトール、トリメチルアルコールエタン、トリメチロールプロパンがある。

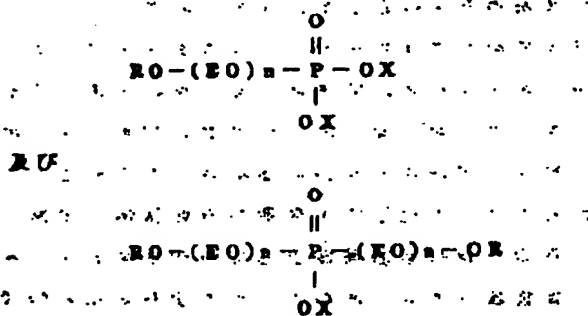
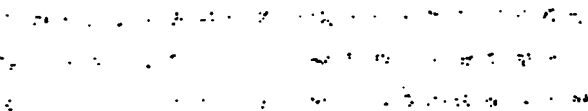
適切な一価脂防族アルコールは、一般的に言いつて、直鎖およびC₁-C₂₂の炭素量を有するものである。これらのアルコールをエトキシ化するには、この分野で公知のエトキシ化作業を用い、約5モルないし約20モルのエチレンオキシドを加える。この作業はアルカリ触媒の存在の下で圧力をかけて行い、本発明のエトキシ化脂防族アルコールのエステルを製造する

のに有効な一価脂肪族アルコールは $C_{12}-C_{18}$ の鎖長を有する鎖状第一アルコールであり、これはShell Chemical Company 式によつて商標「Needol 25-3」及び「Needol 25-7」で売られている。

1モルあたりの3ないし約20モルの酸化物を有する水溶性ポリオキシエチル化エステルは、以下のエステル、すなわち、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタンモノラウレートがある。

酸化モリブデン及びアンチモン化合物

本発明の酸化オキシモリブデン又はオキシアンチモン有機ホスホロジチオエート添加剤は下記一般式で表わされる。



(式中、EOはエチレンオキシドであり、Rは炭素数6〜8の鎖状又は分枝アルキル基、及びアリール又は炭素数約6〜約8のアルキルアリール基よりなる群から選ばれた基であり、Xは水素、アンモニウム、アミン、アルカリ又はアルカリ土類金属及びそれらの金属よりなる群から選ばれた残基であり、nは1〜50の数である) Xの具体例としては、リチウム、ナトリウム、ルビリウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム等が挙げられる。

本発明の組成物において利用されるリン酸エステル組成物は米国特許2,044,056号及び



(式中Mはモリブデン又はアンチモンであり、Rは有機基であり C_6-C_{18} のアルキル、アリール、アルキルアリール及びそれらの混合物よりなる群から選ばれた)。

有用なモリブデン及びアンチモン化合物は有機成分が3〜20の炭素数のアルキル、アリール又はアリールアルキルである酸化オキシアンチモン又はオキシモリブデン有機ホスホロジチオエートである。

リン酸エステル

本発明の組成物は下記一般式で表わされる化合物及びその混合物よりなる群から選ばれたリン酸エステル塩を含有する。

米国特許2,044,057号においてより完全に開示されている。

一般的に使用されるリン酸エステルは、1モルの P_2O_5 と少なくとも1モルのエチレンオキシドを1モルの3個の活性水素原子を有する化合物の縮合生成物として特徴付けられる非イオン性界面活性剤二〜四、五モルでエステル化することによつて得られる。そのような非イオン性界面活性剤は公知であり、通常炭素数のアルケノキシ基又は1,2-アルケノキシ基又は置換アルケノキシ基、例えば、置換プロピレノキシ基、ブチレノキシ基又は好ましくはエチレノキシ基を少なくとも6個の炭素原子及び反応性水素原子を含有する有機化合物と縮合させて得られる。活性水素含有化合物の具体例は、アルコール、フェノール、チオール、一級及び二級アミン及びカルボン酸、スルホン酸及びそれらのアミドである。アルケノキシ基又はそれ等個物の活性値と縮合させる量は主としてその用いられる化合物の種類によつて異

る。一般的に、約20〜85重量部の結合アルキレンオキシドを含有する融合生成物が得られる量が用いられる。しかしながら、望ましいE1E2を得るための最適なアルキレンオキシド量は個々の場合に予備実験に基づいて簡単に求められる。

使用される非イオン性界面活性剤は好ましくはアルキル化及びポリアルキル化フェノールオキシ法により少なくとも7個の炭素原子のポリオレフィンから製造されたアルコールの分子配量を有する多分岐一級脂肪族アルコール及び少なくとも10個の炭素数の直鎖脂肪族アルコールのポリオキシアルキレン誘導体である。本発明によりリン酸化されるこれらの誘導体及びその他の適当な非イオン性界面活性剤の具体例を以下に掲げる。このリストの中、“EO”はエタレンオキシドを意味し、その前に付せられた数は与えられた活性水素含有一モルと反応したモル数を示す。

ノニルフェノール+9-EO

ノニルフェノール+2EO

ジノニルフェノール+7EO

ドデシルフェノール+18EO

ヒマシ油+28EO

トール油+18EO

オレイルアルコール+4EO

オレイルアルコール+20EO

ラウリルアルコール+4EO

ラウリルアルコール+15EO

ヘキサデシルアルコール+12EO

ヘキサデシルアルコール+20EO

オクタデシルアルコール+20EO

オクタデシルアルコール

(テトラプロピレンより)+7EO

(テトラプロピレンより)+10EO

(テトラプロピレンより)+15EO

ドデシルメルカプタン+8EO

大豆油アミン+10EO

コジニアミン+32EO

ヤシ脂肪酸アミン+7EO

本発明の作動剤は、金属工作用組成物は、大抵的に皆つて、約60パーセントをいし約90パーセントの水と、約40パーセントをいし約10パーセントの添加剤とから成る。これらの添加剤は、エトキシ化脂肪族炭と一価、多価脂肪族アルコールの水溶性エステル、セリブタンまたはタンテモニの化合物、ホスフエートエステルの混合わせから成る炭化物から成り、さらに、ポリマー炭化物、炭化物、腐蝕防止剤、金属腐蝕剤（あるいはキレート剤）を含有してもよい。好ましくは、前記炭化物は約75パーセントをいし約90パーセントの水と約25パーセントをいし約10パーセントの炭化物とから成る。これらの炭化物は無機水または脱イオン水を用いて直接で容易に配合することとができるが、水道水を用いてもよく、これらの影響はない。

本発明では、作動剤は、金属工作用組成物の安定した炭化物を作るとができる。これらは炭に添えるようにまじった水がなくともよいし、あるいは任意所量の水を含んでいてもよいが、

好ましくは、流動性を高め、使用時の混合を楽にするために75重量パーセントまでの水を含む。これらの炭化物は、たとえば、1:99をいし10:90の比率で水で稀釈する。代換的炭化物は次の通りである。

第1表

作動剤炭化物

炭化物	重量部	重量部	重量部
炭1の炭化物	500	500	500
炭1のアルキルホスフエートエステル	204	455	40
ポリオキシエタレン20ソルビタンモノステアレート	1275	1017	190
4-オクタデシル炭化物オキシセリブタンまたはアンデモニのアルキルホスフオロチオエート	883	1264	155
ナトリウム-メルカプトベンゾチアゾール	1177	608	40
メルカプタジ	1471	755	75
	10000	10000	10000

ホスフエートエステル炭化物セリブタンまたはタンテモニの化合物の比率は約0.1:1を

いし2:1であり、これは酸化モリブデンまたはアンチモニー化合物内の硫黄の重量を基にしている。エトキシ化脂肪酸またはアルコールの水溶性エステル対酸化モリブデンまたはアンチモニー含有化合物の比率は、硫黄含有化合物内の硫黄の重量を基にして約0.5:1ないし約2:1である。好ましくは、ホスフエートエステル対酸化モリブデンまたはアンチモニー化合物の比率は0.5:1ないし1:1であり、好ましくは、エトキシレート脂肪酸またはアルコールのエステル対酸化モリブデン化合物の比率は約1:1ないし約1.5:1である。

本発明の作動液体または金属工作用組成物内の水に対する酸化モリブデンまたはアンチモニー化合物の濃度は約0.05ないし約3重量パーセントであり、水に対するホスフエートエステルの濃度は約0.05ないし約1重量パーセントである。水に対するエトキシ化脂肪酸またはアルコールの水溶性エステルの濃度は約0.1ないし約5重量パーセントである。好ましくは、

と共に用いる。

ポリエーテルポリオールは、一般的に、約0.1ないし約100 psigの不活性ガス圧力の下で、約50℃ないし150℃の高温度で酸または塩基をオキシアルキル化した触媒および不活性有機溶剤の存在下で活性水素含有化合物を用いて作る。酸化剤として通したポリエーテルポリオールは、約1,000ないし約75,000の分子量を有する、好ましくは1,000ないし約40,000の分子量を有するポリエーテルポリオールを前記アルファ-オレフィンエポキシドと反応させてポリエーテルポリオール上にアルファ-オレフィンエポキシドキヤップをかぶせることによつて作ることができる。本発明の作動液体の酸化剤として通したポリエーテルは、エチレンオキシドと前記アルファ-オレフィンエポキシドとを不均質重合させることによつて、なることができる。本発明の活性ポリエーテルポリオール酸化剤を得るのに必要なアルファ-オレフィンエポキシドの量は活性ポリエーテルポリオール酸

これらの重量比率は、それぞれ、0.75ないし0.85パーセント、0.25ないし0.5パーセント、1ないし1.5パーセントである。

アルファ-オレフィンエポキシド活性ポリエーテルポリオール酸化剤

活性ポリエーテルポリオール酸化剤は、本発明の一具体例では、普通のポリエーテルポリオール酸化剤を約1.2-1.8の炭素原子を有するアルファ-オレフィンエポキシドで活性またはその混合によつて得ることができる。普通のポリエーテルポリオール酸化剤としては、エチレンオキシドホモポリマー、エチレンオキシドと3-4の炭素原子を有する少なくとも1種の下級アルキレンオキシドの不均質またはブロックコポリマーである。このエチレンオキシドはポリエーテルポリオールの全重量に高く少なくとも10重量パーセントの比率で用いる。一般的には、約70-80重量パーセントのエチレンオキシドを、3-4の炭素原子を有する低級アルキレンオキシド、約20-10重量パーセント

化剤の全重量に高づいて約1ないし約2.0重量パーセントである。あるいは、活性ポリエーテルポリオール酸化剤は、エチレンオキシドと少なくとも1種の、3-4の炭素原子を有する他の下級アルキレンオキシドの混合物を約1.2-1.8の炭素原子を有するアルファ-オレフィンエポキシドと不均質共重合させるがあるいは混合することによつて得ることができる。本発明の作動液体、金属工作液体を作るのに有効なアルファ-オレフィンエポキシド活性ポリエーテルポリオール酸化剤の製造についての詳述は、1979年10月22日出願の米国特許出願第8,623,99号および1979年10月22日出願の同第8,624,00号に記載しており、これらの出願を本明細書に準用する。

高分子量ポリエーテルポリオールを活性するのには上記のアルファ-オレフィンエポキシドを用いる代りに、1.2-1.8の炭素原子を有するアルコールを、米国特許第4,038,279号の教示に従つてエピクロヒドリンと反応させて得

たグリシジルエーテルを用いることができる。

一般に、少なくとも10重量パーセント、好ましくは約40-60重量パーセントの変性ポリエーテルポリオールを、約60-40重量パーセントの非酸化作用剤または金属工作用剤と共に行用する。

本発明の酸化剤、作用剤、金属工作用剤組成物のいずれにも添加できる金属腐蝕剤、腐蝕防止剤は次の通りである。

液相腐蝕防止剤

液相腐蝕防止剤は、アルカリ金属ニトレート、ニトレート、ホスファート、シリケート、ベンゾエートのいずれでもよい。例々にても組合わせても用いる。好ましいアルカリ金属ニトレートおよびベンゾエートの代表例としては、ナトリウムニトレート、カリウムニトレート、カルシウムニトレート、バリウムニトレート、リチウムニトレート、ストロンチウムニトレート、ナトリウムベンゾエート、カリウムベンゾエート、カルシウムベンゾエート、バリウムベンゾ

トリアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、ナトリウム2-メルカプトベンゾチアゾール、N,N'-ジナリチリデン-1,2-プロパネジアミンがある。

他の公知の腐蝕防止剤を添加することも考えられる。アミン、アルカリ金属ニトレート、ベンゾエート、ニトレートの他に、アルコキシ化腐蝕防止剤も有効である。

上述の、エトキシ化腐蝕防止剤と一併、多価アルコールのエステル、ホスファートエステルは水溶性であり、これらの物質を水中で分散させ、長時間腐蝕状態に保つのに必要な特別な方法を必要としない。一方、酸化モリブデン、アンチモニーは水に難けず、使用前に乳化する必要がある。たとえば、アニオン性または非イオン性の表面活性剤を用いる。これらの代表例としては、ナトリウムベトリウムサルファネート、すなわち、ナトリウムドデシルベンゼンサルファネートや、ポリオキシエチル化した腐蝕アルコールまたは腐蝕剤、およびポリオキシエチ

エート、リチウムベンゾエート、ストロンチウムベンゾエートがある。

アミン式腐蝕防止剤としては、モルフォリン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン、エチレンジアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジメチルエタノールアミン、アルファ、ガンマ-ピコリン、ピペラジン、イソプロピルアミノエタノールがある。

特に好ましい気相腐蝕防止剤化合物はモルフォリンとイソプロピルアミノエタノールである。腐蝕防止剤としては、本発明の液体の全重量に基いて約0.5をいし約2重量パーセントの比率を用いる。好ましくは、約0.5-約2重量パーセントのアミンを用いる。

金属腐蝕剤(キレート剤)

これは主として銅、その合金をキレート化するのに用いる。このような材料は周知であり、各種のトリアゾール、チアゾール、ナリチリデンのアミン誘導体を広い範囲で選ぶことができる。代表例としては、ベンゾトリアゾール、ト

ル化アルキルフェノールがある。

本発明の酸化モリブデンまたはアンチモニー化合物を乳化する代表的な配合は次の通りである。

乳 化 剤	重 量 部
ナトリウムドデシルベンゼンサルファネート	70
エチレンジリコールモノブチルエーテル	25
ブチルアルコール	5
	100

乳化性腐蝕剤(以下、エマルジョンという)

酸化モリブデンまたは	
アンチモニーの化合物	40
乳化剤	60
	100

本発明の代表的な高水性作用剤または金属工作用剤添加剤は第II表に示す成分を含有する。

第II表

成 分	重 量 部
水(蒸留または脱イオンしたもの)	25-325
重金屬化剤	60-60

水溶性エトキシ化エステル	3-10
40多固体エマルジョンの モリブデンまたはアンチモ ニーの化合物	1-5
水溶性アルキルホスフェートエステル	0.1-1.0
金属質活剤	0.1-0.5
腐蝕防止剤	0.5-1.0

本発明の作動流体、金属工作用組成物は、上記の配合のとおり、100°F (37.8°C) で400 S.U.S までの粘度を持つ透明な液体であり、周囲温度での長期間にわたる保管でも安定している。さらに、本発明の作動流体、金属工作用添加剤はオイルを主成分とし、グリコールと水あるいは石油系オイルをベースとする従来の耐燃性液体と違って燃焼することがない。本発明の作動流体、金属工作用添加剤は、石油系作動流体に比べて、生化学的にきれいで汚染のない組成物である。本発明の作動流体、金属工作用添加剤は石油から誘導したものでない合成材料にかなり依存しているため、その生産量は石油の不足とは比較的關係が薄く、石油不足による制

回転の電動機に直結してある。流体は圧力調整弁を通してポンプから排出される。そこから計量ベンチュリ（流量を測定するのに用いる）を通してタンクにもどされる。流体の冷却は冷水を循環させている熱交換器で行なつた。外部の熱は不要であり、ポンプ作用で生じる摩擦熱によつて流体温度は上昇する。余分な熱はタンクにもどす前に熱交換器で除去される。Vickers V-104Cのベーンポンプはいわゆる「ポンプカートリッジ」を格納した円筒形の筐体（ポンプ本体）を包含する。「ポンプカートリッジ」組立体は前後の円形ブロンズブッシュ、ロータ、カムリング、矩形のベーンから成る。ブッシュおよびカムリングはポンプ本体に支えられており、ロータは電動機で回転する軸に直結してある。ロータ周囲にあるスロットに複数の取外自在のベーンが挿入してある。カムリングがロータを囲んでおり、ロータ、ベーンはカムリングとブッシュで囲んである。カムリングの内部はカム形状となつており、ロータが回転すると、

圧力的な影響を受けない。

本発明の作動流体は、潤滑性、粘度、腐蝕防止性のような必須の特性をすべて持つており、2,000-2,000ポンド/平方インチ（140-1400 kg/cm²）の圧力を必要とする種々の用途に用いることができる。本発明の作動流体は種々形式の圧縮システムで用いるのに適しており、ベーンポンプあるいはプッシュピストンポンプを用いるシステムで特に有効である。このようなポンプが使われるのは、金型成形、鍛造、金属プレス、ドブ、エレベータその他の機械の作動装置、ダイカスト機、射出成形機のダイを閉さす装置、その他の圧力を必要とする圧縮システムである。

本発明の作動流体を評価するために、一般にVickers Vanopump Testと呼ばれるテストを行なつた。このテストで用いた装置は次のように作動する圧縮システムである。作動流体を密閉タンクからVickers V-104Cベーンポンプの吸込側に引く。このポンプは2.5馬力1740

ロータ、カムリング、2つの結合したベーン、ブッシュで囲まれた各空所の体積が変化する。回転時に流体が空所に出入りする孔が本体に設けてある。

ここで用いたVickers Vane Pump Testは、特に、5ガロンのテスト流体を充填し、100、または13.57の温度で1,000 psiのポンプ吐出圧力（負荷）まで運転することを要求している。テストの前段に「ポンプカートリッジ」のカムリング、ベーンを計量することによつて摩擦量を測定した。テスト運転後、分解して計量し、付着物、汚泥、腐蝕等のしるしを目で点検した。

以下、例によつて、本発明の作動流体をより完全に説明し、それを用いて得た、予備で得た結果を示す。これらの例は説明のためのもので、つて、限定の意味はない。すべての重量比、パーセンテージは重量によるものであり、温度はすべて特にことわらない限り、摂氏度である。

例1-3 (比較例)

作動流体化合物を次の重量パーセントの組成で製造した。

成 分	例1	例2	例3
ポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレート	2253	3636	3800
酸化オキシモリブデンオルガノフォスフォールジチオエー	17.65	27.27	31.00
ト			
アルキルホスフエートエステル	888	910	800
モフオリン	2941	1815	1800
ナトリウム-2-ノルカプトペンジチアゾール	2153	1212	800

これらの液体は透明なこけく色で、自由に流動し、室温で放置してもこれらの相分離がなかつた。これらの化合物をメタノールで希釈して各化合物は、2.5パーセントを含有する作動流体を得たとき、均質な混合物が得られた。

これらの例で用いたアルキルホスフエートエステルは、2モルの五酸化リン、1モルのオレイルアルコール、4モルのエチレンオキシドの

この中間生成物を、115℃、22時間、窒素雰囲気中で、プロピレンオキシド、エチレンオキシドと反応させてベース共重合体生成物を作った。次に、この反応混合物を冷却し、粘りのある液状生成物をガラス容器に移した。この製品は約22000の分子量であつた。

2ガロン入りステンレス鋼混合機に例4で作った共重合体を2400グラム充填した。この混合機内の内容物を、窒素雰囲気中で、外置ジャケットに水蒸気を通すことによつて加熱した。次に、28グラムのナトリウムを加え、混合物を攪拌し、反応を続けさせた。25時間後、15-18の炭素原子の脂肪族鎖長を持つアルファ-オレフィンオキシドの混合物(Viking Chemical Companyが商標VIKOLIX 15-18で販売している)を34グラム、1度に加えた。もう43時間、攪拌と加熱を続け、その後、反応混合物を冷却し、粘性生成物をガラス容器に移した。

第四-V表は、それぞれ、例3の化合物を水

反応で得た表面活性剤を生成と反応させてた。

例4

この例では、約22000の分子量を持つ、エチレンオキシドおよび1,2-プロピレンオキシドの不均質共重合体を作った。次に、このベース不均質共重合体を、Viking Chemical Companyが商標VIKOLIX 15-18で販売している、15をいし18の炭素原子を有するアルファ-オレフィンエポキシドの混合物と反応させた。

7.5パーセントのエチレンオキシドと2.5パーセントの1,2-プロピレンオキシドから誘導した普通のポリエーテルを、ステンレス鋼のオートクレーブ内において2段階にわたつてトリメチロールプロパンと反応させて作った。まず、120℃で18時間、トリメチロールプロパン、水酸化カリウム、1,2-プロピレンオキシド、エチレンオキシドの混合物を反応させて中間生成物を作った。ガラス容器に冷却した直後のこの生成物をあけた。

温水で希釈して作動流体を作ったときの粘度、例4のアルファ-オレフィンエポキシド活性ポリエーテルポリオールを水で希釈したときの粘度および例4のアルファ-オレフィンエポキシド活性ポリエーテルポリオール、5-7.5パーセントと組合わせて例3の化合物、5重量パーセント用いた例を示している。化合物と作動流体化合物の組合わせの組合の第V表に示す驚くべき粘度上昇は予期しなかつたものであり、換化作用流体、または金属工作用潤滑剤を作るのに換化剤の量が少なくてすみ、コスト節減となるという利点を持つ。

第五表

例3の化合物と水で作った作動流体の粘度

水換度(重量%)	100°Fの粘度(cSt)
10	24
20	54
30	58

第IV表

水による例4の潤滑剤の粘度

水濃度(重量%)	100°F粘度(SUS)
5.0	54
5.5	57
6.0	42
7.5	56

第V表

例3の潤滑剤と例4の潤滑剤の混合物の水にける粘度

水濃度(重量%)		100°F粘度(SUS)
例3	例4	
5.0	5.0	120
5.0	5.5	250
5.0	6.0	335
5.0	7.5	1295

例5

例4の潤滑剤、6重量パーセント、例3の作動流体潤滑剤、5重量パーセント、残部水道水として、335 SUSの粘度を有する水性作動流体

ンポンプでテストした。このテストは、Vickers V-104Cベーンポンプによつて、194時間、わたつて1000 psiの圧力、100°Fの温度で行なつた。いろいろな時間にリング、ベーンの摩耗を測定し、その結果を第VI表に示す。

第VI表

Vickers Vane Pump Test による
例5の作動流体の摩耗性能

テスト時間(時)	リング、ベーンの 全重量による摩 耗損失(グラム)
72	148
113	197
153	260
194	265

第VI表に示すリング、ベーンの重量損失はベーンポンプでの潤滑性が許容範囲にあることを示している。

代理人 弁護士 河 野 昭

体を作り、Vickers U-104Cベーンポンプにおいて高剪断条件下での安定性をテストした。テストは100°F、194時間、1000 psiの圧力で行なつた。テスト中、いろいろな時間に作動流体のサンプルを採取し、粘度を測定した。

第VI表

Vickers Vane Pump による例
5の作動流体の剪断安定性

テスト時間(時)	100°F粘度(SUS)	粘度ロス(%)
0	335	
6	322	3.88
92	319	4.75
153	299	10.75
194	277	17.31

第VI表に示したように、194時間運転後の粘度変化は20%よりも少なく、Vickers Vane Pumpでの剪断安定性が良好であることを示している。

例5の作動流体を摩耗性についても減圧ベ-

第1頁の続き

②発明者 パウルス・デヴィス
アメリカ合衆国ミシガン州ホワ
イト・ジブラルター30027

手続補正書(自発)

昭和57年3月5日

特許庁長官殿

1. 事件の表示
昭和57年特許願第 9925 号
2. 発明の名称
相成的に乳化した水性作動流体
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名 称 ビーエイエスエフ ワインドツト コーポレーション
4. 代理人 〒107
住 所 東京都港区赤坂2丁目2番21号
第26条ビル 308号 電話583-5043
氏 名 弁護士(6689) 阿 野 昭
5. 補正命令の日付
(自 発)
6. 補正の対象
願書の特許出願人の欄および責任状およびその訳文各1通
7. 補正の内容
別紙の通り

